

生漆と鉛及び銅粉末との反応^{1) 2)}

蜷 川 彰 ・ 畑 篤

(平成6年10月31日受理)

要 旨

生漆は特定の金属に触れると着色するため、発色に大きな影響を与える。そこで本報では鉛及び銅粉末の生漆に対する反応性を検討した。反応性は反応物のアセトン及びメタノール抽出を行い、溶剤可溶となった金属量より求めた。静置反応、攪拌反応ともに鉛が活性であったが、銅はほとんど活性を示さなかった。また、鉛はメタノール可溶部よりアセトン可溶部に多く取り込まれていたが、銅では両部にほとんど差が認められなかった。これら金属はウルシオールとは反応せず、反応するにはラッカーゼ酵素を必要とする結果が得られた。

キーワード

生漆, ウルシオール, 酵素反応, 鉛粉末, 銅粉末

1 緒 言

生漆は特定の金属類に触れると黒く着色する。なかには、艶などにも大きく影響する場合がある。したがって、漆の精製工程中はもとより、保存中でも漆をこのような金属と触れさせることは出来ない。また、漆に使用される顔料に含まれる微量金属成分が発色に影響を与え、色見本より黒くなったりする場合がある。一方、“漆黒”と表現されるほどの黒い漆は、生漆に鉄粉または水酸化鉄等を加えて作られている^{3) 4) 5)}。このように、漆と金属類との関係を知ることは極めて重要であるにも拘らず、基礎的な研究は殆ど行われていない。そこで、著者等は既報⁶⁾で鉄、亜鉛及びマンガン粉末の生漆に対する反応性の相違を検討した。本報では、さらに着色に影響を与えている鉛及び銅粉末に対する生漆の反応性

を検討した。

2 実 験

2.1 試 料

生漆は中国産(高岡市 大場商店)を使用した。ウルシオールは生漆に3倍量のアセトンを加えて3時間攪拌し、アセトン不溶部を濾過で除去した後、濾液のアセトンを減圧除去して得た⁷⁾。金属粉末は鉛粉(関東化学, 90.0%), 銅粉(Merck社, 99.7%)の市販品をそのままふるいにかけ、粒子径 $38\mu\text{m}$ 以下の粒度のものを使用した。

2.2 実験方法

実験方法は既報⁶⁾と同様の方法で行った。生漆またはウルシオール 10g に対して金属粉末を 0.01mol を加え30分間攪拌混合した後、所定時間静置して、その時間を静置反応時間

とした。また、生漆と金属粉末とを加えて攪拌を続けた反応も行った。この場合は攪拌した時間を攪拌反応時間とした。本報では前者を静置反応、後者を攪拌反応と記す。反応終了後、反応物にアセトンまたはメタノールを加え、溶剤可溶物を濃縮、減圧乾燥したものを試料として分析した。

2.3 金属の定量

既報⁶⁾と同様に、2.2で調整した試料中の有機物を硝酸と過酸化水素水で完全に分解除去してから金属を定量した。

2.4 測定装置

紫外可視分光光度計はUV-160（島津製作所製）を、核磁気共鳴装置はFT-NMR R-60H（日立製作所製）を、赤外分光光度計はFT-IR-4300（島津製作所製）を用いた。金属の定量には、島津原子吸光／フレイム分光光度計AA-680（島津製作所製）を用いた。ゲルパーミエションクロマトグラフィー（以下GPCと略記）の高速液体クロマトグラフ装置はポンプにL-6000（日立製作所製）を、カラムにGL-A120（日立化成工業製）を用い、移動相にテトラヒドロフランを使用して測定した。

3 結果と考察

3.1 生漆と鉛粉末との反応

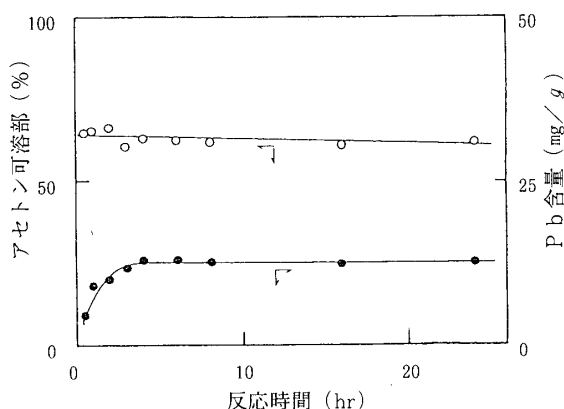


図1 生漆と鉛粉末との静置反応

生漆と鉛粉末との静置反応物のアセトン抽出を行った結果を図1に示す。左側縦軸にはアセトン抽出率、右側の縦軸にはアセトン可溶部に含まれる鉛の量を示す。以下の図も抽出溶媒、使用金属が異なっても同様の表示法とする。アセトン可溶部が反応時間とともに減少する傾向が認められる。また、アセトン可溶部に含まれる鉛の量は反応時間とともに増加しているが、4時間以後はほぼ一定値となった。アセトン可溶部が反応時間とともに減少したのは、生漆の重合が進んだためと思われる。また、鉛の量が時間とともに増加したことは、鉛が生漆との反応によりイオン化され、ウルシオール等に取り込まれ、アセトン可溶部に移動したものと考えられる。一方、ウルシオールと鉛粉末との静置反応を1時間と8時間行い、アセトン可溶部の鉛含量を求めたが、鉛量の増加は認められなかった。したがって、鉛の取り込み反応には酵素が重要な働きをしていると思われる。

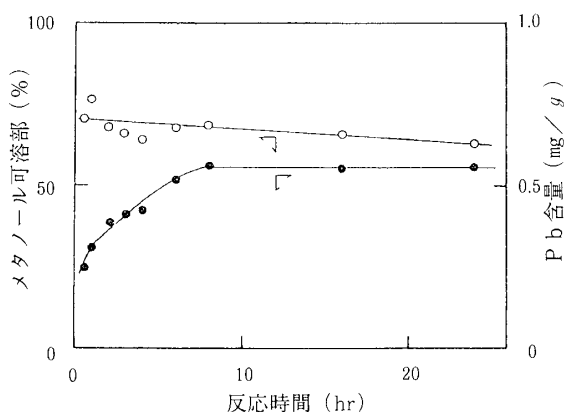


図2 生漆と鉛粉末との静置反応

図2には生漆と鉛粉末との静置反応物のメタノール抽出を行った結果を示す。メタノール可溶部は反応時間とともに図1より大きく減少している。このことは、メタノールの溶解力が低いため、重合反応の進行にともないメタノール不溶部が増加したためと思われる。また、鉛含量は反応初期に増加が認められるが、8時間以後は増加していない。図1と大きく異なることは、両溶媒による抽出量に大

きな差がないにも拘らず、メタノール可溶部の鉛含量が極端に低く、静置反応24時間ではアセトン可溶部より約23倍も小さい値となった。

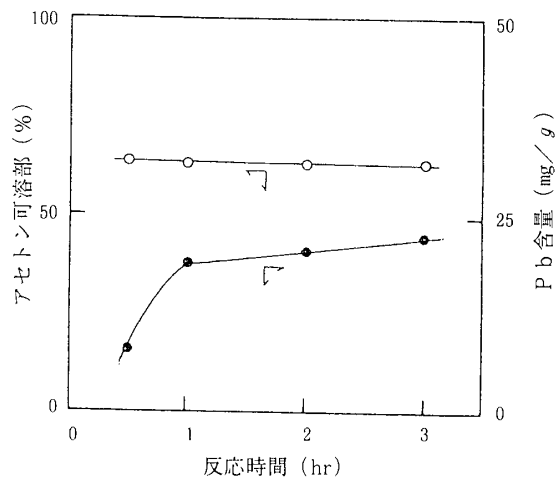


図3 生漆と鉛粉末との攪拌反応

図3には生漆と鉛粉末との攪拌反応物のアセトン抽出を行った結果を示す。抽出量は反応時間による差は認められなかったが、鉛量は反応初期に急激に増加し、1時間以後は緩やかに増加している。また、その量は図1の静置反応の場合より多くなっている。

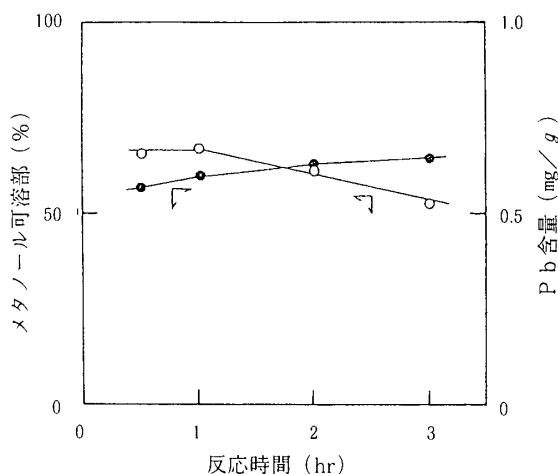


図4 生漆と鉛粉末との攪拌反応

図4には生漆と鉛粉末との攪拌反応物のメタノール抽出を行った結果を示す。抽出量は反応時間とともに減る傾向は図2の結果より大きくなっている。鉛含量は反応時間とともに増加する傾向がみられるが、メタノール可

溶部の鉛含量はアセトン可溶部の含量より攪拌3時間で70倍も少ない結果となった。

3.2 生漆と銅粉末との反応

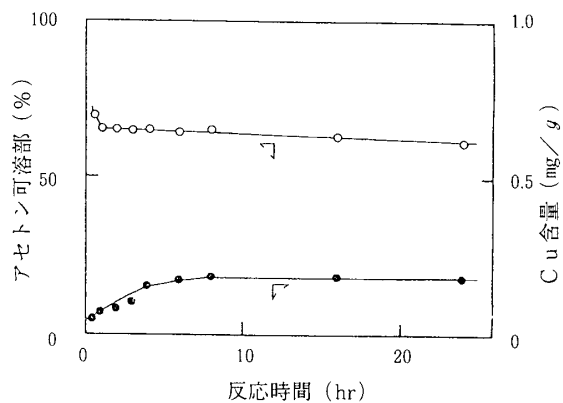


図5 生漆と銅粉末との静置反応

図5に生漆と銅粉末との静置反応物のアセトン抽出を行った結果を示す。抽出量は反応時間に拘らずほぼ一定である。銅量は反応初期に増加し、8時間以後は増えていない。また、その量は図1の鉛の結果と比較すると極めて少ない。一方、ウルシオールと銅粉末との静置反応は1時間と8時間行ったが、この場合にも銅量の増加は認められなかった。

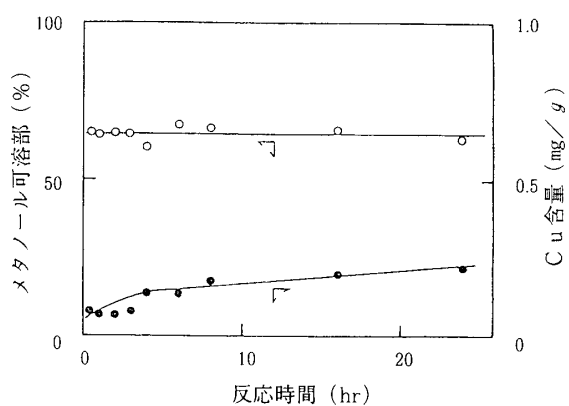


図6 生漆と銅粉末との静置反応

図6に生漆と銅粉末との静置反応物のメタノール抽出を行った結果を示す。抽出量は反応時間に拘らずほぼ一定である。また、銅量は反応初期にやや多く、4時間以後も少しづつ増加している。しかし、その量はアセトン抽出物の場合とほぼ同じであり、溶媒による差は認められなかった。

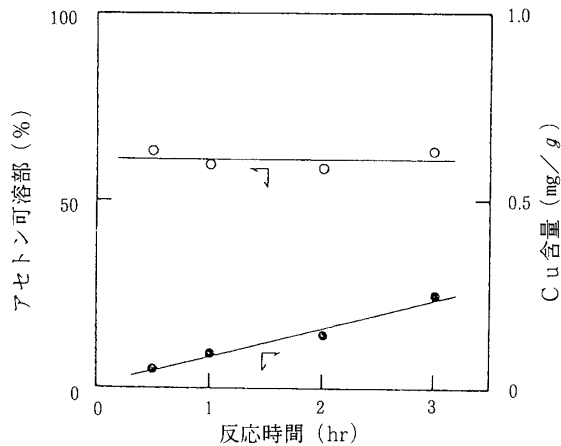


図7 生漆と銅粉末との攪拌反応

生漆と銅粉末との攪拌反応物のアセトン抽出を行った結果を図7に、メタノール抽出を行った結果を図8に示す。両結果とも抽出量

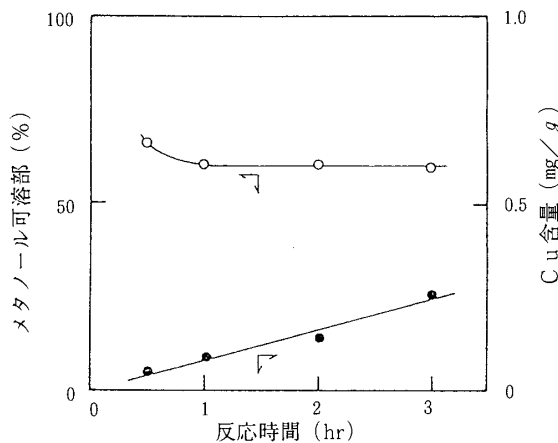


図8 生漆と銅粉末との攪拌反応

は反応時間に拘らずほぼ一定である。銅量は反応時間とともに増加しているが、その量は少なく、反応性が低いことを示している。また、抽出溶媒による銅量の差も認められなかった。

3.3 生漆と2種混合金属との反応

鉛と鉄、鉛と銅の2種混合金属の生漆に対する反応性を検討した。図9には生漆と鉛と鉄混合粉末との静置反応物のアセトン抽出を行った結果を示す。反応時間は抽出量に影響していない。鉛、鉄ともに抽出され、鉛は反応初期に急激に増加し、4時間以後は緩やかに増加している。一方、鉄は量は少ないが緩やかに増加している。その含量から判断する

と、混合系では鉛は鉄よりも反応性が高い。

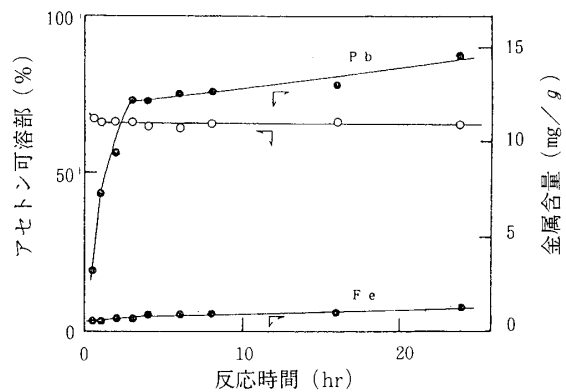


図9 生漆と鉛と鉄混合粉末との静置反応

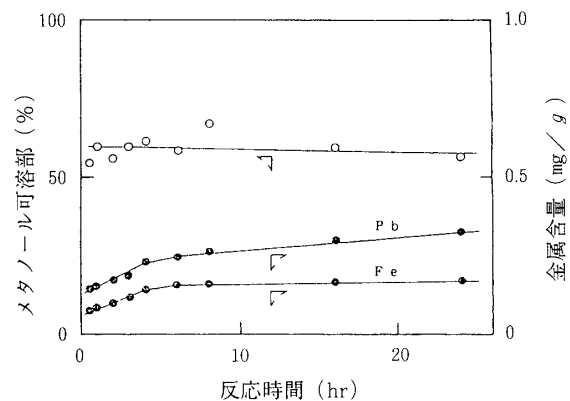


図10 生漆と鉛と鉄混合粉末との静置反応

図10には生漆と鉛と鉄混合粉末との静置反応物のメタノール抽出を行った結果を示す。抽出量は反応時間に拘らずほぼ一定であるが、鉛、鉄含量ともに極端に減っている。

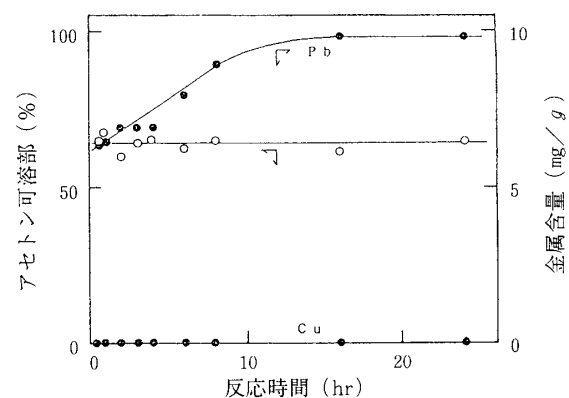


図11 生漆と鉛と銅混合粉末との静置反応

図11には生漆と鉛と銅混合粉末との静置反応物のアセトン抽出を行った結果を示す。抽出量は反応時間に関係なくほぼ一定であるが、

鉛は反応初期からすでに多く取り込まれている。一方、銅は殆ど取り込まれていない。また、同じ鉛の取り込まれ方も、図9と比較すると、鉄が共存すると鉛含量が多く（原子モル数に換算すると、静置24時間反応物の鉛量は0.49mmol、鉄は0.16mmol）、銅が共存する場合には低い値（静置24時間反応物の鉛は0.31mmol、銅は0.004mmol）となっている。共存金属がどんな役割をはたしているか解らないが面白い現象である。

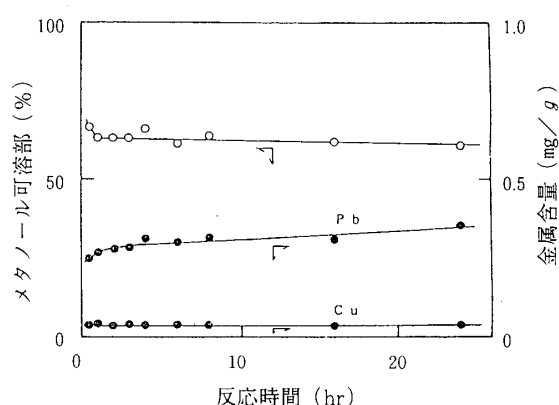


図12 生漆と鉛と銅混合粉末との静置反応

図12には生漆と鉛と銅混合粉末との静置反応物のメタノール抽出を行った結果を示す。メタノール可溶部は反応時間とともにやや減少する傾向が認められた。鉛は銅より幾分か多いが両者ともに少なく、金属量も図10の結果とほぼ同じ値であった。

3.4 反応物のGPC分析

図13に生漆、及び生漆と鉛及び銅粉末との静置反応1時間と24時間の反応物のアセトン及びメタノール可溶部のGPC分析の結果を示す。図中の数字はGPC分析から求められた数平均分子量である。生漆のアセトン可溶部とメタノール可溶部は同様のピークパターンを示すため、アセトン可溶部の例のみを示した。生漆には保持時間8分頃と11分頃に大きなピークが認められる。保持時間の短い程分子量が大きく、山の高さはその量を示す。鉛1時間のアセトン可溶部では、山の形が逆

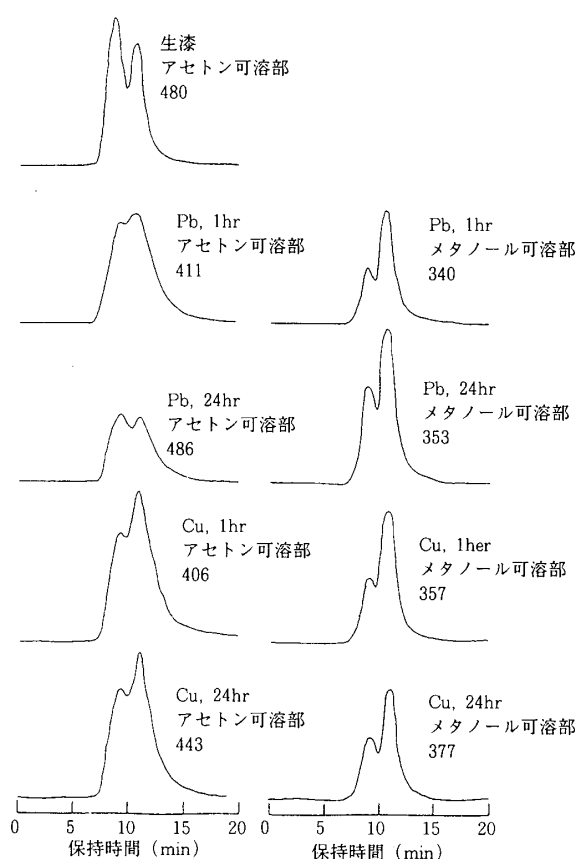


図13 反応物のGPC分析

転し、低分子量側が多くなっている。メタノール可溶部では、さらにこの傾向は強まり、数平均分子量も減少傾向にある。鉛24時間の反応では、8分頃の山が再び大きくなっている。メタノール可溶部の形は1時間のものとよく似ているが、両溶剤可溶物ともに数平均分子量は減少している。図1で鉛含量の多かった24時間の反応物には、この高分子側のピーク部分を多く含むものと思われる。銅では図5及び6で見られた如く、銅含量が少ないためGPC分析の結果に顕著な差は見られない。銅では低分子量側のピークが大きくなっているが、反応時間1時間より24時間、メタノールよりアセトンのほうが数平均分子量がやや大きくなっている。溶剤可溶部の分子量が増大していることは、図1、2及び5で見られた溶剤可溶部が反応時間とともに減る傾向は高分子化による影響であることを裏づけている。また、メタノール可溶部の量がアセトン可溶部より減少したことは高分子量物、また

は金属錯体化合物に対する両溶剤の溶解力の差であると思われる。図14には生漆、及び生

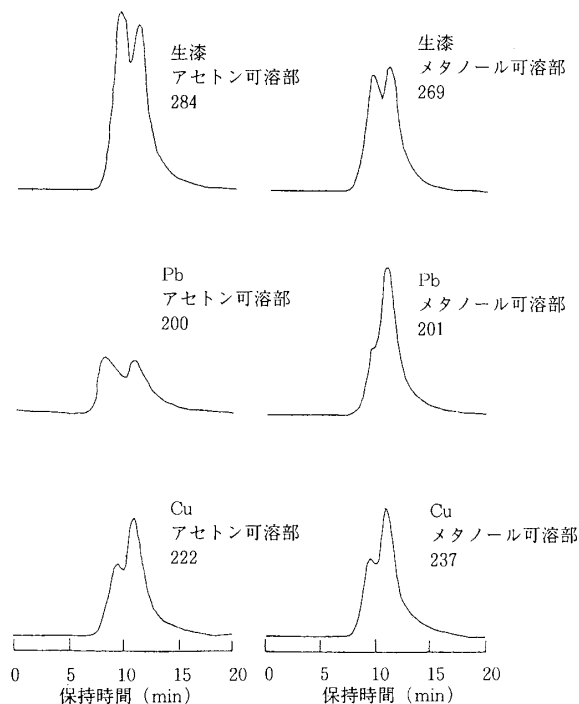


図14 反応物のGPC分析

漆と鉛または銅との3時間攪拌反応物のアセトン及びメタノール可溶部のGPC分析の結果を示す。図中の生漆のアセトン及びメタノール可溶部は、生漆を3時間攪拌反応したものをブランク反応として行った。なお、図中の数字はGPC分析で求めた数平均分子量を示す。ここでも、図3で鉛含量の多かった攪拌3時間の反応物では高分子側のピークが大きくなっているが、鉛含量の少ないメタノール可溶部では高分子量側のピークは小さい。また、図7及び8の銅の結果で両溶剤による差は殆ど認められなかったが、GPC分析の結果も同様であった。

3.5 反応物及び塗膜のIRスペクトル

図15には鉛及び銅との3時間攪拌した反応物の各溶剤可溶部のIRスペクトルを示した。鉛や銅との反応物のメタノール可溶部のIRスペクトルは、ウルシオールのIRスペクトル⁶⁾と近似したスペクトルを示し、反応の影響が小さいと思われる結果を得た。しかし、

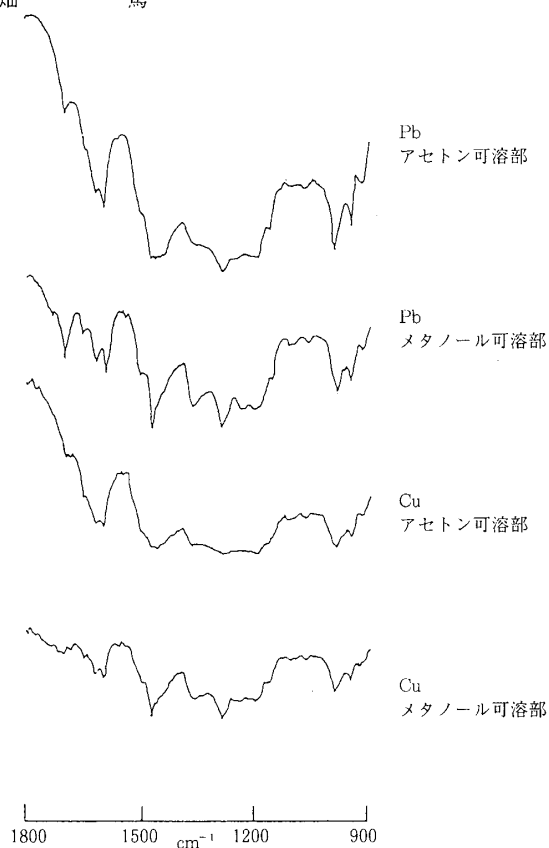


図15 反応物のIRスペクトル

鉛との反応物のアセトン可溶部のIRスペクトルには 1450cm^{-1} 付近に吸収が認められる。この吸収は鉛との錯体生成によるものか、酸化によるものは不明である。銅との反応物のアセトン可溶部のIRスペクトルは図14の結果から予想されるよりも、吸収がブロードとなっており、反応が複雑であると予想される結果となった。

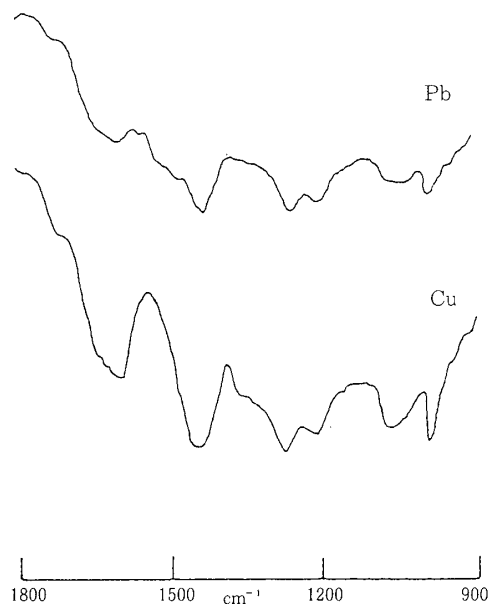


図16 塗膜のIRスペクトル

図16には生漆と金属粉末とを3時間攪拌反応した漆から得られた塗膜のIRスペクトルを示す。鉛から塗膜のIRには 1500cm^{-1} 付近の吸収が大きく認められ、酸化反応⁷⁾が起きていることを示している。しかし、銅ではこの吸収は殆ど認められない。

3.6 反応物の ^1H -NMRスペクトル

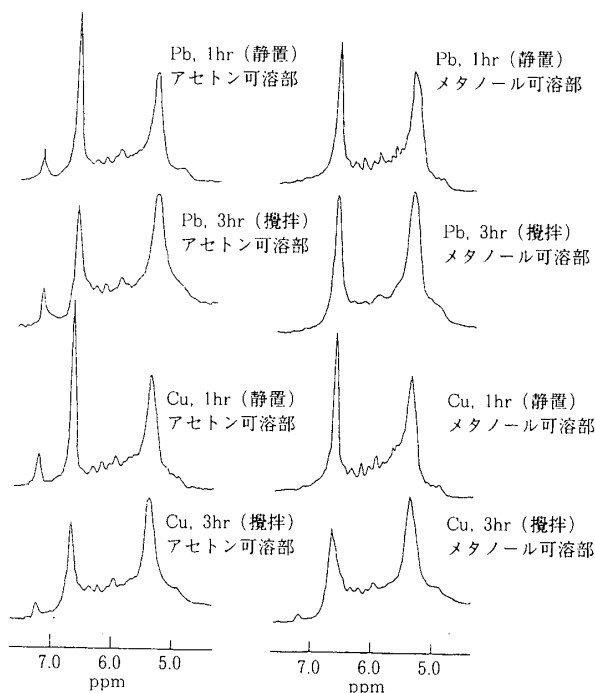


図17 反応物の ^1H -NMRスペクトル

図17には反応物の ^1H -NMRスペクトルを示す。鉛1時間の静置反応物のアセトン可溶部の ^1H -NMRスペクトルには $5.0\text{--}6.2\text{ppm}$ 付近に不飽和アルケンの吸収が、 6.7ppm 付近にはベンゼン骨格の吸収が、 7.2ppm 付近にはジベンゾフラン骨格と思われる吸収⁹⁾が認められる。鉛や銅との反応物のアセトン可溶部では吸収に大きな変化がなく、反応時間が長くなると、ベンゼン骨格を示す吸収が相対的に小さくなっている。一方、メタノール可溶部では、この傾向には変わらないが、すべての試料に 7.2ppm の吸収が消失している。

3.7 反応物の可視吸収スペクトル

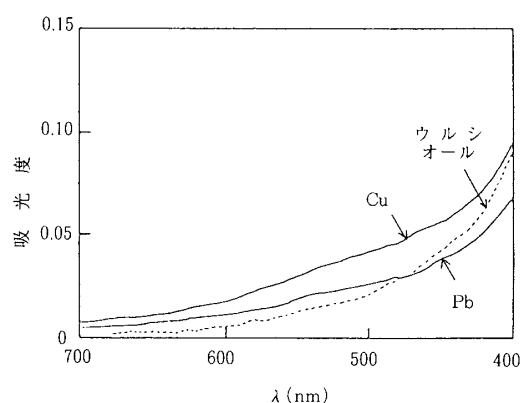


図18 反応物の可視吸収スペクトル

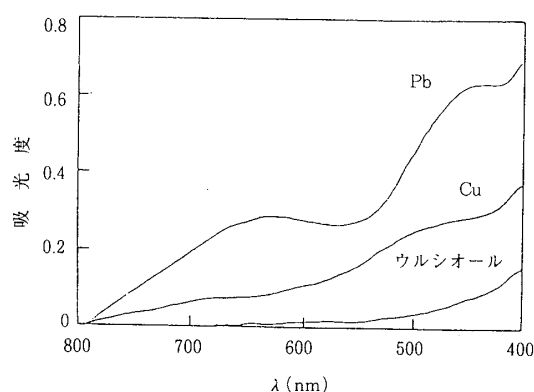


図19 反応物の可視吸収スペクトル

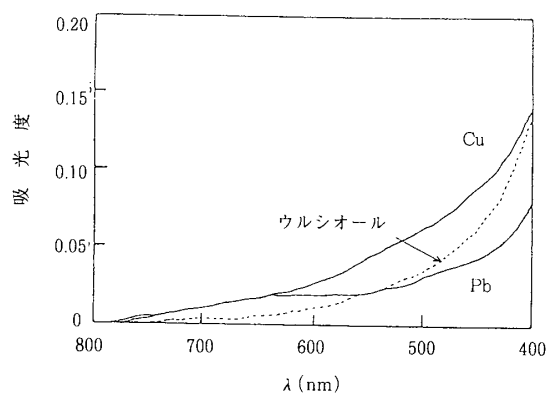


図20 反応物の可視吸収スペクトル

図18, 19及び20には、それぞれ4時間静置反応物のアセトン可溶部、3時間攪拌反応物のアセトン可溶部、及び3時間攪拌反応物のメタノール可溶部の可視吸収スペクトルを示す。図18には鉛、銅ともに 400nm を右上がりとする、なだらかな吸収が認められる。図19では3時間の攪拌時間があるため、図18に比較して3者ともその吸光度は増大している。しかも、ウルシオールは図18と似た吸収パターン

ンを示すのに対して、鉛、銅は大きく異なっている。このことは、金属錯体もまた反応時間とともに変化していることを示すもので、錯体は大変複雑であろうと推察される。また、図20の結果は、図18と良く似た吸収パターンを示しており、メタノール可溶部には反応初期生成物の錯体と似たものが存在していると思われる。

3.8 鉛との反応物の

アセトン抽出部の分別分析

生漆と鉛との反応物をさらに詳しく調べるため、反応物のアセトン可溶部を、さらにメタノール可溶部と不溶部とに分別した試料を調整し分析した。

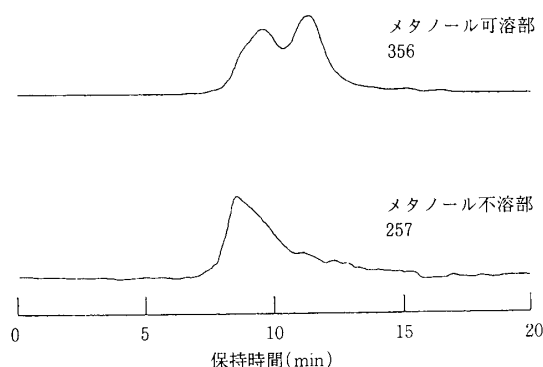


図21 鉛との反応物の分別試料のGPC分析

図21には生漆と鉛粉末との攪拌3時間の反応物のアセトン可溶部を、さらにメタノール可溶部と不溶部とに分別した試料のGPC分析の結果を示す。メタノール可溶部は低分子側側のピークが大きく、不溶部のピークは高分子側のピークが大きい。この結果は、図13の鉛24時間静置反応物のアセトン可溶部や図14の鉛3時間の攪拌反応物のアセトン可溶部の高分子側のピークに相当するものと思われる。

図22には鉛との反応物の分別試料のIRスペクトルを示す。鉛1時間攪拌反応のメタノール可溶部のIRスペクトルはウルシオール(IIR)スペクトルと近似しており、可溶部への反応の影響は小さいことを示している。鉛の攪

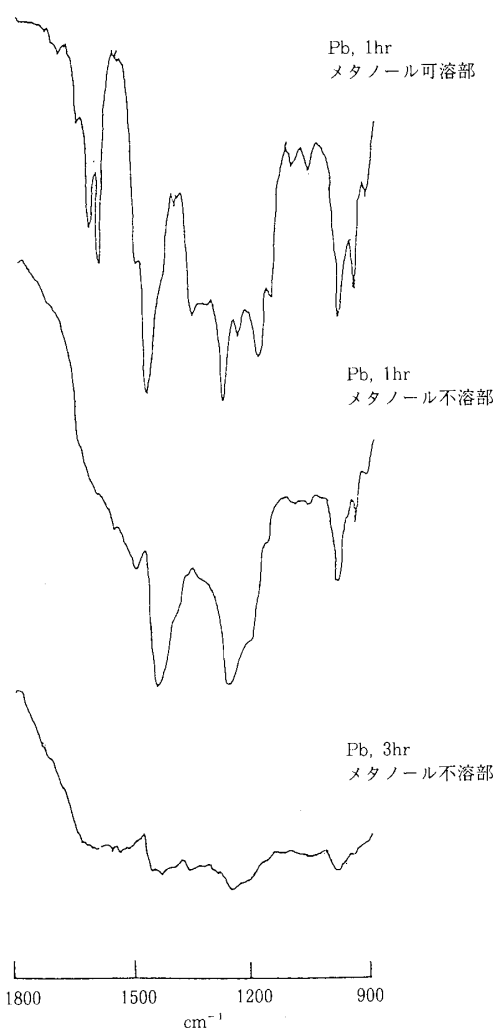


図22 鉛との反応物の分別試料のIRスペクトル

拌1時間、さらに3時間のメタノール不溶部となると、吸収に大きな変化が認められる。鉛の攪拌1時間のメタノール不溶部では、1550, 1450, 1250 cm^{-1} 付近の吸収が大きくなっている。鉛の攪拌3時間のメタノール不溶部では、吸収は、さらにブロードになり1550 cm^{-1} 付近の吸収も大きくなり、酸化反応物の存在を示す結果が得られた。

図23には鉛との反応物の分別試料の ^1H -NMRスペクトルを示す。メタノール可溶部の ^1H -NMRスペクトルには7.2ppm付近の吸収が認められず、図17の結果と一致する結果が得られた。一方、メタノール不溶部は反応時間により大きな差がみられ、1時間の反応物では6.7ppm付近の吸収が殆どなくなり、

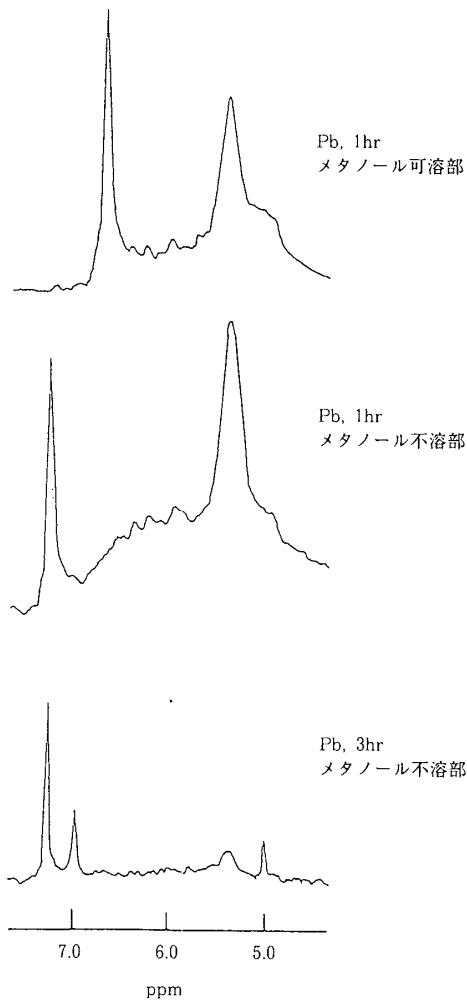


図23 鉛との反応物の分別試料の ^1H -NMRスペクトル

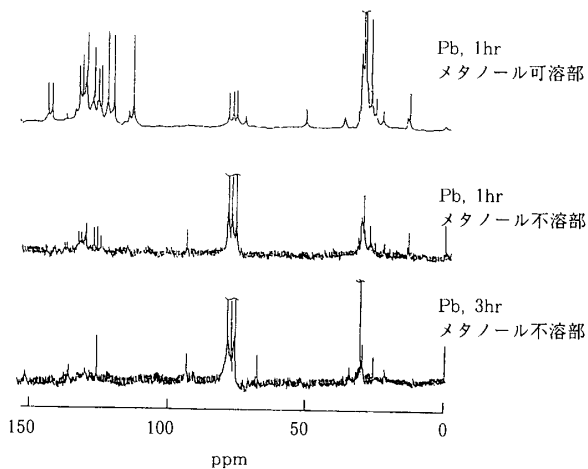


図24 鉛との反応物の分別試料の ^{13}C -NMRスペクトル

3時間の反応物では5.0–6.2ppm付近の吸収も小さくなっている。

図24には鉛との反応物の分別試料の ^{13}C -NMRスペクトルを示す。メタノール可溶部の ^{13}C -NMRスペクトルはウルシオール⁶⁾とほぼ同じスペクトルパターンを示しているが、メタノール不溶部ではベンゼン骨格領域を示す115–140ppmの吸収が小さくなっている。

3.9 まとめ

以上の実験結果をまとめると、生漆との反応物は鉛が高く、銅は極端に低い。既報⁶⁾の結果と比較すると、ウルシオールのモル当たりの金属類の取り込み量は静置反応と攪拌反応によって異なるが、静置反応（24時間）では $\text{Zn} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Pb} > \text{Cu}$ の順、攪拌反応（2時間）では $\text{Pb} > \text{Fe} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Cu}$ の順となった。また、塗膜に対する酸化の程度は $\text{Mn} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Fe} > \text{Cu}$ の順で小さくなった。鉛との反応物の抽出溶剤による大きな違いは、図17及び23の結果から明らかなようにアセトン可溶部にはジベンゾフラン誘導体が含まれ、メタノール可溶部に含まれないこと、また、図19及び20の結果から錯体の変化も予想され、ジベンゾフラン誘導体を含む鉛錯体がアセトン可溶となった可能性が大きい。このことが両溶媒の差となったと思われる。しかし、分別試料のIRスペクトル（図22）の複雑さ、 ^1H -NMR（図23）及び ^{13}C -NMRスペクトル（図24）にベンゼン骨格を示す吸収が極端に小さいことから、ウルシオール誘導体ばかりでなく、多糖類等の成分¹⁰⁾も含まれている可能性もある。

引用文献・脚注

- 1) この報文を“機能性漆の開発研究(第7報)”とする。
- 2) 前報(第6報), 蜷川 彰, 畑 篤: “生漆と金属粉末との反応初期生成物の液体クロマトグラフ/質量分析による分子構造について”, 高岡短期大学紀要, 5, 1-9 (1994).
- 3) 丸山高志: 日本漆工(日本の漆工 其の一 材料と用具), 日本漆工協会, 1987, p20.
- 4) 沢口悟一: 日本漆工の研究, 美術出版社, 1972, pp. 144-145.
- 5) 永瀬喜助: 漆の本(天然漆の魅力を探る), 研成社, 1986, pp. 165-167.
- 6) 蜷川 彰, 畑 篤: “生漆と金属粉末との反応”, 高岡短期大学紀要, 3, 1-10 (1992).
- 7) R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill 著, 荒木 峻, 益子洋一郎, 山本 修訳, : 有機化合物のスペクトルによる同定法-MS, IR, NMR, UVの併用-第4版, 東京化学同人, 1983, pp.90-167.
- 8) Y. Yamauchi, R. Oshima, J. Kumanotani: “Configuration of the Olefinic Bonds in the Heteroolefinic Side-Chains of Japanese Lacquer Urushiol”, J. Chromatogr., 243, 71-84 (1982).
- 9) R. Oshima, Y. Yamauchi, C. Watanabe, and J. Kumanotani: “Enzymic Oxidative Coupling of Urushiol in Sap of the Lac Tree, *Rhus vernicifera*”, J. Org. Chem., 50, 2613-2621 (1985).
- 10) 熊野谿 従: “天然漆塗料の耐久性構造の発生, 加工と応用”, 表面技術総合展METEC' 88出品資料ガイド, 特別講演テキスト, pp54-59 (1988).

謝 辞

本研究は平成6年度文部省科学研究費補助金, 一般研究(C)の助成により行った。厚くお礼申し上げます。

Reaction of the Sap of the Lacquer Tree (kiurushi) with the Lead and, or Copper Powders¹⁾

Akira NINAGAWA and Atsushi HATA²⁾

(Received October 31,1994)

ABSTRACT

The sap of the lacquer tree (kiurushi), in contact with certain metallic materials becomes colored. In this paper, the reactions of the kiurushi with the lead and, or copper powders were carried out. The reactivity was determined by the measurement of metallic components in the acetone -, or methanol - soluble parts of the reaction products. Lead powder showed activity with the kiurushi in both the standing - or the stirring reactions, but copper powder showed a low activity for the kiurushi in both of the reactions. The amount of lead in the acetone soluble parts increased more than the amount of that in the methanol parts. Whereas, the amount of copper was the same in both of the solvents. Urushiol did not react to the metallic powders.

KEY WORDS

Sap of lacquer tree (kiurushi), Urushiol, Enzymic reaction, Lead powder, Copper powder

1) "Fine japan 7 "

2) Department of Industrial Arts, Takaoka National College ; Futagami-machi, Takaoka, Toyama 933